

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3185585号

(P3185585)

(45) 発行日 平成13年7月11日(2001.7.11)

(24) 登録日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 1 4 5 0 5	G 0 3 F 7/004 5 1 4 5 0 5
B 0 1 J 13/02		C 0 8 F 2/50
C 0 8 F 2/50		4/00
4/00		G 0 3 F 7/029

請求項の数 6 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-28483	(73) 特許権者	000005267 ブラザー工業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号
(22) 出願日	平成7年2月16日(1995.2.16)	(72) 発明者	津田 政之 名古屋市瑞穂区苗代町15番1号ブラザー工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平8-220748	(74) 代理人	100104178 弁理士 山本 尚
(43) 公開日	平成8年8月30日(1996.8.30)		
審査請求日	平成10年8月28日(1998.8.28)	審査官	前田 佳与子
		(56) 参考文献	特開 平6-75368 (J P, A) 特開 平6-19128 (J P, A) 特開 平3-39747 (J P, A) 特開 平2-29651 (J P, A) 特開 昭63-139334 (J P, A) 特開 平2-869 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化型組成物及び感光性カプセル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料、顔料等の画像形成材料と、
重合することによって硬化する不飽和基含有重合性物質と、

前記不飽和基含有重合性物質の重合を開始させる重合開始剤と、

光の波長を吸収することによって前記重合開始剤の重合作用を開始させる波長増感剤としてのケトクマリン化合物とを含有し、

前記ケトクマリン化合物として、「2H-1-ベンゾピラン-3-プロパノイック酸、7-(ジエチルアミノ)-1,4-ベータ、2-ジオキソ、メチルエステル」又は、「3,3'-カルボニルビス[7-ブチル-10,10-ジメチル-7,8,9,10-テトラヒドロ-2-オキソ-2H-ピラノ(2,3-f)キノリン]」又は、

「3,3'-カルボニルビス{7-[N-エチル-N-ブトキシエチル)アミノ]クマリン}」の少なくとも一つを用いたことを特徴とする光硬化型組成物。

【請求項2】 前記重合開始剤を、金属アレーン化合物で構成したことを特徴とする請求項1に記載の光硬化型組成物。

【請求項3】 前記重合開始剤を、トリアジン系化合物で構成したことを特徴とする請求項1に記載の光硬化型組成物。

【請求項4】 前記重合開始剤を、トリアジン系化合物と金属アレーン化合物を混合した物質によって構成したことを特徴とする請求項1に記載の光硬化型組成物。

【請求項5】 前記金属アレーン化合物が、鉄アレーン化合物であることを特徴とする請求項2または4に記載の光硬化型組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載の光硬化型組成物を芯物質としたことを特徴とする感光性カプセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、画像形成装置あるいはプリンター等に使用される、画像形成用の光硬化型組成物及び感光性カプセルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、感光性カプセルを利用した画像形成の手法が研究されており、例えば、特開平5-66559号公報、同5-68871号公報、同5-297552号公報等には、光に反応して硬化する感光性カプセルよりなるマイクロカプセルトナーが開示されている。また、このような感光性カプセルを予めフィルム上に担持させた感光性記録媒体を作成し、これを画像形成に利用することも行なわれている。

【0003】感光性カプセルには、染料、顔料等の画像形成材料と、例えばアクリル系モノマー等の重合性物質と、この重合性物質の重合を開始させる光重合開始剤とで構成された光硬化型組成物が内包されている。画像形成を行なう場合、感光性カプセルに露光して、カプセルに内包されている光硬化組成物を重合、硬化させた後、加圧等によって強度の弱い感光性カプセルのみを破壊し、同じくカプセルに内包されている染料等の画像形成材料を流出させ、これを受像紙に転写することによって画像を形成する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記公報等が開示されている光硬化型組成物や感光性マイクロカプセルにおいては、染料、顔料等の画像形成材料を含有させた場合には、著しく感度が低下し、充分な感度が得られないという問題を招いていた。

【0005】本発明は、上述した問題点を解決するためになされたものであり、染料、顔料等の画像形成材料を含有させた場合においても、画像処理時間が長くない画像形成用の光硬化型組成物及び感光性カプセルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の光硬化型組成物は、染料、顔料等の画像形成材料と、重合することによって硬化する不飽和基含有重合性物質と、前記不飽和基含有重合性物質の重合を開始させる重合開始剤と、光の波長を吸収することによって前記重合開始剤の重合作用を開始させる波長増感剤としてのケトクマリン化合物とを含有し、前記ケトクマリン化合物として、「2H-1-ベンゾピラン-3-プロパノイック酸、7-（ジエチルアミノ）-、ベータ、2-ジオキソ、メチルエステル」又は、「3、3'-カルボニルビス〔7-ブチル-10、10-ジメチル-7、

8、9、10-テトラヒドロ-2-オキソ-2H-ピラノ（2、3-f）キノリン」又は、「3、3'-カルボニルビス〔7-〔N-エチル-N-ブトキシエチル）アミノ〕クマリン」の少なくとも一つを用いている。

【0007】また、前記重合開始剤を、金属アレーン化合物で構成してもよい。

【0008】更に、前記重合開始剤を、トリアジン系化合物で構成してもよい。

【0009】また、前記重合開始剤を、トリアジン系化合物と金属アレーン化合物を混合した物質によって構成することが望ましい。

【0010】更に、前記金属アレーン化合物が、鉄アレーン化合物であることがより望ましい。

【0011】また、上記いずれかに記載の光硬化型組成物を芯物質として感光性カプセルを作製することもできる。

【0012】

【作用】上記の構成を有する本発明の光硬化型組成物及び感光性カプセルにおいては、波長増感剤であるケトクマリン化合物として「2H-1-ベンゾピラン-3-プロパノイック酸、7-（ジエチルアミノ）-、ベータ、2-ジオキソ、メチルエステル」又は、「3、3'-カルボニルビス〔7-ブチル-10、10-ジメチル-7、8、9、10-テトラヒドロ-2-オキソ-2H-ピラノ（2、3-f）キノリン」又は、「3、3'-カルボニルビス〔7-〔N-エチル-N-ブトキシエチル）アミノ〕クマリン」の少なくとも一つを用いて光を吸収して励起され、このとき電子が重合開始剤に移動して、不飽和基含有重合性物質の重合が開始され硬化する。その硬化した箇所については、染料、顔料等の画像形成材料を外に流出することがなく、硬化しない箇所については、前記画像形成材料を外に流出させて所望の画像を得る。

【0013】また、金属アレーン化合物を前記重合開始剤に用いると、前記波長増感剤であるケトクマリン化合物が励起して発生する電子を金属アレーン化合物へ容易に移動させる。

【0014】更に、トリアジン系化合物を前記重合開始剤に用いると、光の照度が低い領域においてもケトクマリン化合物から発生する電子をトリアジン系化合物に移動させることができる。

【0015】また、金属アレーン化合物とトリアジン系化合物とを混合した物質を前記重合開始剤に用いると、金属アレーン化合物及びトリアジン系化合物の重合の発生率、ケトクマリン化合物とのエネルギー移動のしやすさ、及び不飽和基含有重合性物質との反応性が、適度に異なっているために高感度を有する。

【0016】更に、前記金属アレーン化合物として、鉄アレーン化合物を用いれば、より一層の感光感度の向上を図ることができる。

【0017】更に、前記光硬化型組成物を芯物質として感光性カプセルを作製し、その感光性カプセルを露光し、前記所定の波長の光に露光された場合、前記不飽和基含有重合性物質を重合、硬化させ、前記感光性カプセルを押圧しても、画像形成材料が流出しないが、前記所定の波長以外の光に露光されると、前記不飽和基含有重合性物質が重合しないため、前記感光性カプセルを押圧すると、そのカプセルから前記画像形成材料が流出し、受像紙に転写させる。

【0018】

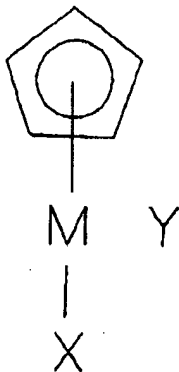
【実施例】以下、本発明を具体化した光硬化型組成物の一実施例について説明する。

【0019】本実施例の光硬化型組成物は、染料、顔料等の画像形成材料と、不飽和基含有重合性物質と、その不飽和基含有重合性物質としての金属アレーン化合物及びトリアジン系化合物と、光の波長を吸収することによって前記重合開始剤の重合作用を開始させる波長増感剤としてのケトクマリン化合物とを含有している。

【0020】前記金属アレーン化合物あるいはトリアジン系化合物は、不飽和基含有重合性物質の重合を開始させるものであり、金属アレーン化合物については、次の化学式で表わされるものである。

【0021】

【化1】



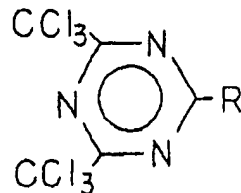
【0022】上記化学式の内、Xは、ベンゼン環を少なくとも1つは含む基であり、Yは、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の塩基性イオン物質であり、Mは、鉄、ニッケル、コバルト等の金属である。

【0023】金属アレーン化合物として望ましいのは、鉄アレーン化合物、クロムアレーン化合物、マンガンアレーン化合物、コバルトアレーン化合物、ニッケルアレーン化合物等であるが、鉄アレーン化合物を用いると、より一層の感光感度の向上を図ることができるので好ましい。

【0024】一方、トリアジン系化合物は、次の化学式で表わされるものである。

【0025】

【化2】



【0026】上記化学式の内、Rは、図1に示されるものが用いられ、(a)は、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(b)は、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(c)は、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(d)は、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(e)は、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(f)は、2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(g)は、2-(4-ジメチルアミノスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(h)は、2-[4-(メチルチオ)フェニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(i)は、2-[4-(メチルチオ)スチリル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(j)は、2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(k)は、2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(l)は、2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(m)は、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、(n)は、2-(2-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを示している。

【0027】前記ケトクマリン化合物は、重合反応を450nm付近にまでシフトさせる波長増感剤であり、ケトクマリン化合物の中でも図2に示したような化合物を用いることがより望ましい。図2の(a)は、3-3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、(b)は、2H-1-ベンゾピラン-3-プロパノイック酸、7-(ジエチルアミノ)-、ベータ、2-ジオキソ、メチルエステル、(c)は、3, 3'-カルボニルビス[7-ブチル-10, 10-ジメチル-7, 8, 9, 10-テトラヒドロ-2-オキソ-2H-ピラノ(2, 3-f)キノリン]、(d)は、3, 3'-カルボニルビス{7-[N-エチル-N-ブトキシエチル]アミノ}クマリン、(e)は、7-ジメチルアミノ-3-テノ

イルクマリンを示している。

【0028】前記画像形成材料としては、染料、無機顔料、有機顔料等が使用可能である。望ましくは、アゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、フタロシアニン系染料、カルボニウム系染料、キノンイミン系染料、メチン系染料、キノリン系染料、シアニン系染料、メロシアニン系染料、ローダシアニン系染料、カルボシアニン系染料、オキソノール系染料、スチリル系染料、ベーススチリル系染料、クマリン系染料、フェニルメタン系染料、スチルベン系染料、ロイコ染料等の染料、モノアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、アゾレーキ顔料、キナクリドン系顔料、ベリレン系顔料、アンスラピリミジン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機顔料、カーボンブラック、黄鉛、ベンガラ、酸化チタン、モリブデン赤、カドミウムレッド、コバルトブルー、クロムグリーン等の無機顔料が挙げられる。これらの画像形成材料は、単独であっても2種以上を混合したものであっても良い。

【0029】前記不飽和含有重合性物質としては、エチレン系不飽和基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物等が挙げられるが、エチレン系不飽和基を有する化合物が望ましい。エチレン系不飽和基を有する化合物としては、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類及びこれらの誘導体等が挙げられる。特に望ましくは、アクリル酸エステル類あるいはメタクリル酸エステル類である。

【0030】アクリル酸エステル類の具体例としては、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、トリシクロデカニルオキシアクリレート、ノニルフェニルオキシエチルアクリレート、ヘキサジオールアクリレート、1, 3-ジオキソランアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアク

リレート等が挙げられる。

【0031】メタクリル酸エステル類の具体例としては、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ヘキサジオールメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、1, 3-ジオキソランメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のヘキサメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリメタクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジメタクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリウレタンメタクリレート等が挙げられる。

【0032】また、これらの不飽和基含有重合性物質は単独であってもよいし、あるいは2種以上を混合したものでよい。

【0033】前記光硬化型組成物の組成比としては、不飽和基含有重合性物質を100重量部とすると、画像形成材料は0.1~10重量部、金属アレーン化合物は0.1~20重量部、トリアジン系化合物は0.1~20重量部、ケトクマリン化合物は0.01~10重量部が望ましい。さらに望ましくは、不飽和基含有重合性物質100重量部に対し、画像形成材料は2~5重量部、金属アレーン化合物は2~10重量部、トリアジン系化合物は0.5~5重量部、ケトクマリン化合物は0.1~1重量部である。

【0034】以下、本発明の効果を確認するために行なった実験例について説明する。

【0035】[実験例1]

実験例1では、重合開始剤として、鉄アレーン化合物及びトリアジン系化合物を、波長増感剤としてクマリン化合物である3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)をそれぞれ用いて光硬化型組成物を作製し、その感光感度を調べた。

【0036】まず、不飽和基含有重合性物質としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとフェノールアクリレートとを3:1に配合したもの100重量部に、高分子ポリウレタンを分散剤として用いアゾバリウムレーキ系顔料を3重量部分散させる。これに波長増感剤としてケトクマリン系染料である3-3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)0.5重量部と、N、N-ジメチルアニリン1重量部とを加え、更に、鉄アレーン化合物の重合開始剤である($\eta^5-2, 4$ -シクロペンタジエン-1-イル) [(1, 2, 3, 4, 5, 6- η)-(1-メチルエチル)ベンゼン]鉄(1+)へ

キサフルオロホスフェート(1-)2重量部と、トリアジン系重合開始剤であるトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン1.5重量部とを加え、100℃で5分間加熱することによりイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得た。

【0037】この光硬化型組成物を用いて、後述する方法で感光感度を測定した。

【0038】[実験例2]

次に、実験例1において波長増感剤として3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)の代わりに、2H-1-ベンゾピラン-3-プロパノイック酸、7-(ジエチルアミノ)-、ベータ、2-ジオキソ、メチルエステルを用いて実験例1の手順によってイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0039】[実験例3]

次に、実験例1において波長増感剤として3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)の代わりに、3,3'-カルボニルビス[7-ブチル-10,10-ジメチル-7,8,9,10-テトラヒドロ-2-オキソ-2H-ピラノ(2,3-f)キノリン]を用いて実験例1の手順によってイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0040】[実験例4]

次に、実験例1において波長増感剤として3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)の代わりに、3,3'-カルボニルビス{7-[N-エチル-N-ブトキシエチル]アミノ}クマリンを用いて実験例1の手順によってイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0041】[実験例5]

次に、実験例1において波長増感剤として3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)の代わりに、7-ジエチルアミノ-3-テノイルクマリンを用いて実験例1の手順によってイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0042】[実験例6]

次に、重合開始剤としては、実験例1において使用した鉄アレーン化合物である(η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1,2,3,4,5,6- η)-(1-メチルエチル)ベンゼン]鉄(1+)ヘキサフルオロホスフェート(1-)3.5重量部のみを、波長増感剤としては、実験例1において使用した3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を用いて、実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0043】[実験例7]

次に、重合開始剤としては、実験例1において使用したトリアジン系重合開始剤であるトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン3.5重量部のみを、波長増感剤

としては、実験例1において使用した3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を用いて、実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0044】[実験例8]

次に、実験例1において重合開始剤として鉄アレーン化合物である(η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1,2,3,4,5,6- η)-(1-メチルエチル)ベンゼン]鉄(1+)ヘキサフルオロホスフェート(1-)と、トリアジン系重合開始剤であるトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンの代わりに、鉄アレーン化合物、トリアジン系化合物のいずれでもない2,4-ジエチルチオキサンソンを用いて実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0045】[実験例9]

次に、実験例1において重合開始剤としてトリアジン系重合開始剤であるトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンの代わりに、2-(4-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン(図3(e))を用いて実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0046】[実験例10]

次に、実験例1において重合開始剤としてトリアジン系重合開始剤であるトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンの代わりに、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン(図3(e))を用いて実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0047】[実験例11]

次に、実験例1において波長増感剤として使用した3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)の代わりに、2-[2-{4-(ジメチルアミノ)フェニル}エチニル]-1-エチルビリジウムイオダイドを用いて実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0048】次に、重合開始剤としては、実験例1において使用したトリアジン系重合開始剤であるトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン3.5重量部のみを、波長増感剤としては、実験例1において使用した3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を用いて、実験例1の手順でイエロー画像形成用の光硬化型組成物を得、実験例1と同様に感光感度を測定した。

【0049】上記各実験における光硬化型組成物の感光感度測定については、光硬化型組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ25 μ m)の上に、10~15 μ mの厚さにパーコーターを用いて塗布し、酸素遮断する目的で更にその上から同様のPET

フィルムをかぶせる。これを分光感度計（ナルミ商会製）にて測定し、450nmの感度を算出し、実験例1の感度を基準（100）とした相対感度で表1にまとめた。この相対感度は、その値が高いものほど感光感度は

低いものとなる。

【0050】

【表1】

	重合開始剤				波長増感剤		相対感度
実験例1	A	2.0*	イ	1.5*	a	0.5*	100
実験例2	"	"	"	"	b	"	95
実験例3	"	"	"	"	c	"	100
実験例4	"	"	"	"	d	"	100
実験例5	"	"	"	"	e	"	95
実験例6	A	3.5	-	-	a	"	110
実験例7	-	-	イ	3.5	"	"	120
実験例8	C	3.5	-	-	"	"	550
実験例9	A	2.0	ロ	1.5	"	"	90
実験例10	"	2.0	ハ	1.5	"	"	90
実験例11	"	2.0	イ	1.5	B	"	700

* 単位は、重量部

【0051】尚、表1のAは、($\eta^5-2, 4$ -シクロペンタジエン-1-イル) [(1, 2, 3, 4, 5, 6- η) - (1-メチルエチル) ベンゼン] 鉄(1+)ヘキサフルオロホスフェート(1-)を、Bは、2-[2-(4-(ジメチルアミノ)フェニル)エチニル]-1-エチルピリジウムイオダイドを、Cは、2, 4-ジエチルチオキサンソンを、a~eは、図2(a)~(e)を、イは、図1の(a)を、ロは、図1の(b)を、ハは、図1の(c)を、それぞれ示している。

【0052】表1の結果を見ると、波長増感剤としてケトクマリン化合物を使用した実験例1~5の場合と、ケトクマリン化合物以外のものを使用した実験例11の場合とでは、感光感度は実験例1の方がはるかによいこと

が分かる。

【0053】また、重合開始剤として鉄アレーン化合物のみを使用した実験例6の場合と、トリアジン系化合物のみを使用した実験例7の場合と、鉄アレーン化合物、トリアジン系化合物のいずれでもないものを使用した実験例8の場合とを比較すると、重合開始剤として鉄アレーン化合物、トリアジン系化合物のいずれも使用しない場合に比べて、いずれかを使用したものの方が感光感度はよいことが分かる。また、重合開始剤として、鉄アレーン化合物と、トリアジン系化合物の両方を使用した方が、更に、感光感度がよいことが分かる。

【0054】次に、請求項6に記載の前記光硬化型組成物を芯物質とした感光性カプセルについて説明する。

【0055】感光性カプセルは、外郭部と、その内部の光硬化型組成物とから成る。また前記感光性カプセルの平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ が望ましいが、特に限定されるものではない。

【0056】光硬化型組成物は、前記実施例にて説明した組成物である。

【0057】感光性カプセルの作製方法としては、すでに当業界において公知の技術となっている方法で作製することが可能である。例えば、米国特許第2800457号明細書、同第2800458号明細書等に示されるような水溶液からの相分離法、特公昭38-1974号公報、同昭42-446号公報、同昭42-771号公報等に示されるような界面重合法、特公昭36-9168号公報、特開昭51-9079号公報等に示されるモノマーの重合による *in-situ* 法、英国特許第952807号明細書、同第965074号明細書に示される融解分散冷却法等があるが、これらに限定されるものではない。

【0058】外郭部の形成材料としては、前記カプセル製造方法にて利用可能であれば、無機物質でも有機物質でもよい。望ましくは、有機物質であり、光を十分に透過させるような材質がより好ましい。

【0059】具体例としては、ゼラチン、アラビアゴム、デンプン、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリユリア、ポリウレタン、ポリスチレン、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等及びこれらの共重合体等が挙げられる。

【0060】次に、実施例を記述するが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、これまでに記述された範囲で、用いられる材料物質、その量比及び作製条件を変更しても実施可能である。

【0061】イエローの顔料を含有し、 450nm 付近に感光感度を持つイエロー画像記録用感光性カプセルを作製する。

【0062】芯物質となる光硬化型組成物の作製方法は、上記各実施例に準ずる。ここでは、実験例1で得られたイエロー画像記録用硬化型組成物を使用した。

【0063】まず、乳化剤である5%ポリスチレンスルホン酸の一部ナトリウム塩水溶液と5%スチレン-無水マレイン酸共重合体水溶液の1:1水溶液100cc中に、前記実験例1の光硬化型組成物を加え、ホモジナイザーで6000回転、5分間かくはんして水溶液中に液状成分が $5\sim 20\mu\text{m}$ の大きさの液滴として存在する、いわゆるO/Wエマルジョンを得た。

【0064】別に、ホルムアルデヒド37%水溶液に市販のメラミン粉末を加え、水酸化ナトリウム溶液によってPH9.0に調整し、水温60度で30分間加熱してメラミン-ホルムアルデヒドブレポリマーを得た。

【0065】先に作製したO/Wエマルジョンにメラミン-ホルムアルデヒドブレポリマーを加え、アジホモキサーなどによって100～300回転でかくはんしつつ水温が80℃になるように加熱した状態で5時間保持し、その後PH7に調整して常温まで冷却した。この結果、O/Wエマルジョンの液滴のまわりにメラミン-ホルムアルデヒド樹脂の壁材が析出し、イエロー画像記録用感光性カプセルが得られた。

【0066】光硬化型組成物で評価したのと、カプセル化後に評価したのでは、若干カプセル化後の方が感光感度が低下する傾向にあるが、それ以外は何等特性が変化するものではない。従って、カプセル化後も全く光硬化型組成物と同様の結果となるため、特に実験結果比較等の記載はしない。

【0067】尚、本発明は上述した実施例にとらわれることなく、その趣旨を逸脱しない範囲で変更は可能である。

【0068】本発明は、この実験例に限定されるものではなく、これまでに記述された範囲で、用いられる材料物質、その量比及び作製条件を変更してもよい。

【0069】また、波長増感剤として、アルキルアニリン等を混合させてもよい。

【0070】

【発明の効果】以上説明したことから明かなように本発明の光硬化型組成物によれば、波長増感剤であるケトクマリン化合物として「2H-1-ベンゾピラン-3-プロパノイック酸、7-(ジエチルアミノ)-、ペータ、2-ジオキソ、メチルエステル」又は、「3、3'-カルボニルビス[7-ブチル-10、10-ジメチル-7、8、9、10-テトラヒドロ-2-オキソ-2H-ピラノ(2、3-f)キノリン]」又は、「3、3'-カルボニルビス{7-[N-エチル-N-ブトキシエチル)アミノ]クマリン}」の少なくとも一つを用いて光の波長を吸収して励起され、このとき電子が重合開始剤に移動して、不飽和基含有重合性物質の重合が開始され硬化した箇所については、染料、顔料等の画像形成材料を外部に流出することがなく、硬化しない箇所については、前記画像形成材料を外部に流出させて所望の画像を得るため、前記画像形成材料が含有されていても感光感度が低下することを防ぐことができる。

【0071】また、金属アレーン化合物を前記重合開始剤に用いると、前記波長増感剤であるケトクマリン化合物が励起して発生する電子を金属アレーン化合物へ容易に移動させるため、一層感光感度が低下することを防ぐことができる。

【0072】更に、トリアジン系化合物を前記重合開始剤に用いると、光の照度が低い領域においてもケトクマリン化合物から発生する電子をトリアジン系化合物に移動させるため、感光感度が低下することを安価に防ぐことができる。

【0072】また、金属アレーン化合物とトリアジン系化合物とを混合した物質を前記重合開始剤に用いると、金属アレーン化合物及びトリアジン系化合物の重合の発生率、ケトマリン化合物とのエネルギー移動のしやすさ、及び不飽和基含有重合性物質との反応性が、適度に異なっているため、更に、一層感度を高めることができる。

【0074】更に、前記金属アレーン化合物として、鉄アレーン化合物を用いると、より一層の感光感度の向上を図ることができる。

【0075】更に、前記光硬化型組成物を芯物質として感光性カプセルを作製し、その感光性カプセルを露光し、前記所定の波長の光に露光された場合、前記不飽和

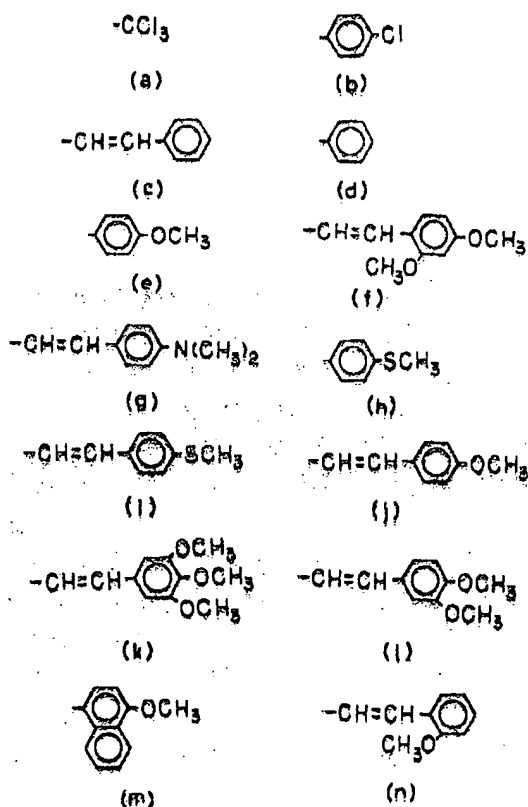
基含有重合性物質を重合、硬化させ、前記感光性カプセルを押圧しても、画像形成材料が流出しないが、前記所定の波長以外の光に露光されると、前記不飽和基含有重合性物質が重合しないため、前記感光性カプセルを押圧すると、そのカプセルから前記画像形成材料が流出して、受像紙に転写させるため、容易にフルカラーの印刷を実施することができる感光性カプセルを提供することができる等の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

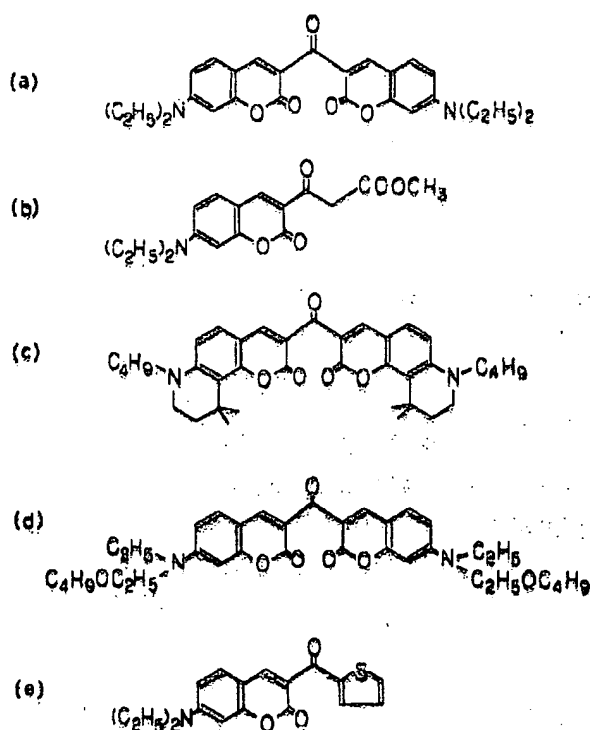
【図1】トリアジン系化合物の具体的な化学式を示す図である。

【図2】ケトマリン化合物の具体的な化学式を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 3 F 7/029

7/031

識別記号

F I

G 0 3 F 7/031

B 0 1 J 13/02

Z

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

G03F 7/004

G03F 7/029

G03F 7/031

B01J 13/02

C08F 2/50

C08F 4/00